

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Harald HIRSCHMANN et al.

Serial No. : New

Filed : February 13, 2004

For : NEMATIC LIQUID-CRYSTAL MIXTURE, AND DISPLAYS CONTAINING
SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
DE	103 06 399.4	02/15/2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,


Csaba Henter, Reg. No. 50,908
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: MERCK-2835

Date: February 13, 2004

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 06 399.4

Anmeldetag: 15. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
Darmstadt/DE

Bezeichnung: Nematische Flüssigkristallmischung und diese
enthaltende Anzeigen

IPC: C 09 K, G 02 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Stech

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

**Nematische Flüssigkristallmischung und
diese enthaltende Anzeigen**

Nematische Flüssigkristallmischung und diese enthaltende Anzeigen

Die Erfindung betrifft neue Flüssigkristallmischungen, ihre Verwendung in Flüssigkristallanzeigen, insbesondere in verdrillten und hochverdrillten nematischen Flüssigkristallanzeigen (englisch: Twisted Nematic, kurz: TN; bzw. Supertwisted Nematic, kurz: STN) mit sehr kurzen Schaltzeiten und guten Steilheiten und Winkelabhängigkeiten, sowie Flüssigkristallanzeigen enthaltend die neuen Mischungen.

10 TN-Anzeigen sind bekannt, z.B. aus M. Schadt und W. Helfrich, Appl. Phys. Lett., 18, 127 (1971). STN-Anzeigen sind bekannt, z.B. aus EP 0 131 216 B1; DE 34 23 993 A1; EP 0 098 070 A2; M. Schadt und F. Leenhouts, 17. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle (8.-10.04.87); K. Kawasaki et al., SID 87 Digest 391 (20.6); M. Schadt und F. Leenhouts, 15 SID 87 Digest 372 (20.1); K. Katoh et al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 26, No. 11, L 1784-L 1786 (1987); F. Leenhouts et al., Appl. Phys. Lett. 50 (21), 1468 (1987); H.A. van Sprang und H.G. Koopman, J. Appl. Phys. 62 (5), 1734 (1987); T.J. Scheffer und J. Nehring, Appl. Phys. Lett. 45 (10), 1021 (1984), M. Schadt und F. Leenhouts, Appl. Phys. Lett. 50 (5), 236 (1987) und E.P. Raynes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters 20 Vol. 4 (1), pp. 1-8 (1986). Der Begriff STN umfaßt hier jedes höher verdrillte Anzeigeelement mit einem Verdrillungswinkel dem Betrage nach zwischen 160° und 360°, wie beispielsweise die Anzeigeelemente nach Waters et al. (C.M. Waters et al., Proc. Soc. Inf. Disp. (New York) (1985) 25 (3rd Intern. Display Conference, Kobe, Japan), die STN-LCD's (DE OS 35 03 259), SBE-LCD's (T.J. Scheffer und J. Nehring, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1021), OMI-LCD's (M. Schadt und F. Leenhouts, Appl. Phys. Lett. 50 (1987), 236, DST-LCD's (EP OS 0 246 842) oder BW-STN-LCD's (K. Kawasaki et al., SID 87 Digest 391 (20.6)). 30

STN-Anzeigen zeichnen sich im Vergleich zu Standard-TN-Anzeigen durch wesentlich bessere Steilheiten der elektrooptischen Kennlinie und, bei mittleren und höheren Multiplexraten, beispielsweise 32 bis 64 und höher, durch bessere Kontrastwerte aus. Dagegen ist in TN-Anzeigen im
5 allgemeinen der Kontrast aufgrund des besseren Dunkelwertes höher und die Winkelabhängigkeit des Kontrastes geringer als in STN-Anzeigen mit niedrigen Multiplexraten von beispielsweise weniger als 32.

Von besonderem Interesse sind TN- und STN-Anzeigen mit sehr kurzen Schaltzeiten insbesondere auch bei tieferen Temperaturen. Zur Erzielung von kurzen Schaltzeiten wurden bisher die Rotationsviskositäten der Flüssigkristallmischungen optimiert unter Verwendung von meist
10 monotropen Zusätzen mit relativ hohem Dampfdruck. Die erzielten Schaltzeiten waren jedoch nicht für jede Anwendung ausreichend.

Zur Erzielung einer steilen elektrooptischen Kennlinie in den erfindungsgemäßen Anzeigen sollen die Flüssigkristallmischungen relativ große Werte für das Verhältnis der elastischen Konstanten K_{33}/K_{11} , sowie
15 relativ kleine Werte für $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ aufweisen, wobei $\Delta\epsilon$ die dielektrische Anisotropie und ϵ_{\perp} die dielektrische Konstante senkrecht zur Moleküllängsachse ist.

Über die Optimierung des Kontrastes und der Schaltzeiten hinaus werden an derartige Mischungen weitere wichtige Anforderungen gestellt:
25

1. Breites d/p-Fenster
2. Hohe chemische Dauerstabilität
3. Hoher elektrischer Widerstand
4. Geringe Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der
30 Schwellenspannung.

Die erzielten Parameterkombinationen sind bei weitem noch nicht ausreichend, insbesondere für Hochmultiplex-STN-Anzeigen (mit einer Multiplexrate im Bereich von ca. 1/400), aber auch für Mittel- und Niedermultiplex-STN- (mit Multiplexraten im Bereich von ca. 1/64 bzw. 1/16), und TN-Anzeigen. Zum Teil ist dies darauf zurückzuführen, dass die verschiedenen Anforderungen durch Materialparameter gegenläufig beeinflusst werden.

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf an Flüssigkristallmischungen, insbesondere für Mittel- und Niedermultiplex-STN-Anzeigen, mit sehr kurzen Schaltzeiten bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, hoher Kennliniensteilheit, guter Winkelabhängigkeit des Kontrastes und niedriger Schwellenspannung, die den oben angegebenen Anforderungen gerecht werden.

Eine besonders wichtige Anforderung für TN- und insbesondere STN-Anzeigen ist eine Reduzierung der Schaltzeiten, insbesondere bei Verwendung in Mobiltelefonen und PDAs ("personal digital assistant"). Bei gegebenen Werten von Operationstemperaturbereich, Schichtdicke und elektrooptischen Anforderungen sind somit Materialien von Interesse, deren Einsatz zu einer Reduzierung der Rotationsviskosität der Flüssigkristallmischung, und damit zu einer Reduzierung der Schaltzeit der Flüssigkristallanzeige führt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Flüssigkristallmischungen zur Verwendung in Flüssigkristallanzeigen, insbesondere in TN- und STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße und gleichzeitig kurze Schaltzeiten, insbesondere bei tiefen Temperaturen, und sehr gute Steilheiten sowie verbesserte Temperaturabhängigkeit der Betriebsspannung aufgrund einer verbesserten Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man nematische Flüssigkristallmischungen verwendet, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel I enthalten,

5



wobei

10

R^{11} einen Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet; und

15

R^{12} einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OCO}-$ oder $-\text{COO}-$ so ersetzt sein können, dass Heteroatome (-O-, -S-) nicht direkt miteinander verknüpft sind.

20

Die Verbindungen der Formel I verringern insbesondere die Viskosität und die Schaltzeit von TN- und STN-Mischungen, ohne dabei den Klärpunkt, die Doppelbrechung oder die Steilheit der elektrooptischen Kennlinie wesentlich zu beeinträchtigen.

25

Außerdem wurde überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mischungen, verglichen mit Referenzmischungen ohne Verbindungen der Formel I, bei deutlich schnellerer Schaltzeit zusätzlich auch eine reduzierte Schwellenspannung und Betriebsspannung aufweisen.

30

Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Mischungen lange Lagerzeiten in der FK-Anzeige bei tiefen Temperaturen auf.

5 Gegenstand der Anmeldung ist somit eine Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I



10 wobei

R^{11} einen Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet; und

15 R^{12} einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-C\equiv C-$, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, dass
20 Heteroatome (-O-, -S-) nicht direkt miteinander verknüpft sind.

Gegenstand der Erfindung sind auch entsprechende Flüssigkristallmischungen zur Verwendung in Flüssigkristallanzeigen, insbesondere in TN- und STN-Anzeigen, besonders bevorzugt in mittel- und
25 niedrigmultiplexierten STN-Anzeigen.

30

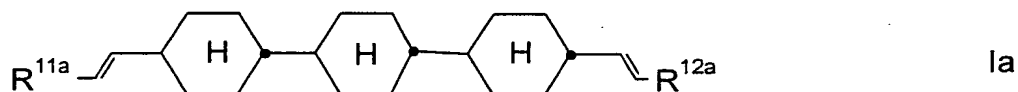
Gegenstand der Erfindung ist auch eine Flüssigkristallanzeige (FK-Anzeige) mit

- zwei Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden;
- einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie;
- Elektrodenschichten mit Orientierungsschichten auf den Innenseiten der Trägerplatten;
- einem Anstellwinkel zwischen der Längsachse der Moleküle an der Oberfläche der Trägerplatten und den Trägerplatten von 0 Grad bis 30 Grad;
- einem Verdrillungswinkel der Flüssigkristallmischung in der Zelle von Orientierungsschicht zu Orientierungsschicht dem Betrag nach zwischen $22,5^\circ$ und 600° ;
- einer nematischen Flüssigkristallmischung umfassend
 - a) 15 - 80 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente A, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von über +1,5;
 - b) 20 - 85 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente B, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie zwischen -1,5 und +1,5;
 - c) 0 - 20 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente D, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von unter -1,5; und
 - d) gegebenenfalls einer optisch aktiven Komponente C in einer Menge, dass das Verhältnis zwischen Schichtdicke (Abstand der Trägerplatten) und natürlicher Ganghöhe der chiralen nematischen Flüssigkristallmischung etwa 0,2 bis 1,3 beträgt,

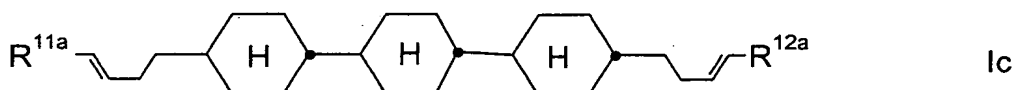
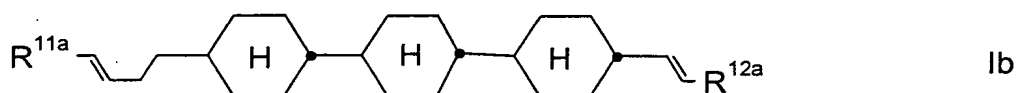
wobei die Flüssigkristallanzeige dadurch gekennzeichnet ist, dass die Flüssigkristallmischung mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, worin R^{11} und R^{12} Alkenyl mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet. Ferner bevorzugt sind Verbindungen der Formel I ausgewählt aus den folgenden Formeln

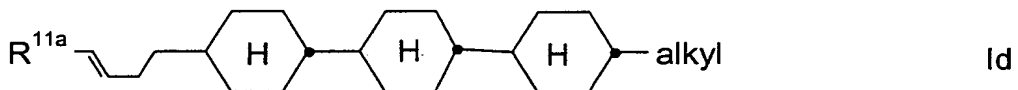
5



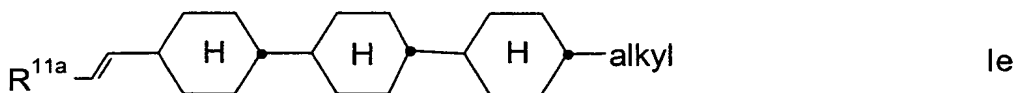
10



15



20



worin R^{11a} und R^{12a} jeweils unabhängig voneinander H, CH_3 , C_2H_5 oder n- C_3H_7 und alkyl eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

25

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, insbesondere solche worin R^{11a} und R^{12a} H oder CH_3 bedeuten, sowie Verbindungen der Formel Ie, insbesondere solche worin R^{11a} H oder CH_3 bedeutet.

30

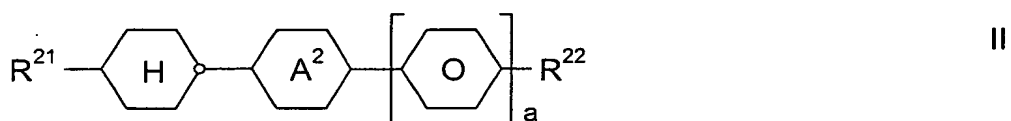
Die Verbindungen der Formel I sind in den erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Mischungen in einer Menge von 1 bis 25 Gew.%,

bevorzugt von 2 bis 20 Gew.% und insbesondere von 3 bis 15 Gew.%
enthalten.

5

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten neben den Verbindungen
der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Alkenylverbindungen der
Formel II

10



wobei

R^{21} wie R^{11} definiert ist;

R^{22} wie R^{12} definiert ist;

15

A^2 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen bedeutet; und

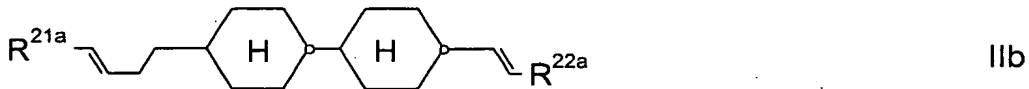
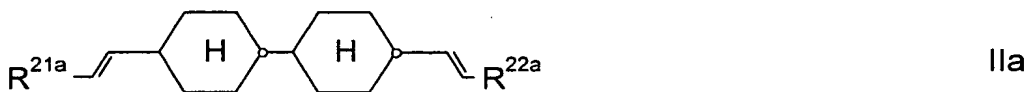
a 0 oder 1 ist;

unter der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^{21} und R^{22} für einen
Alkenylrest steht.

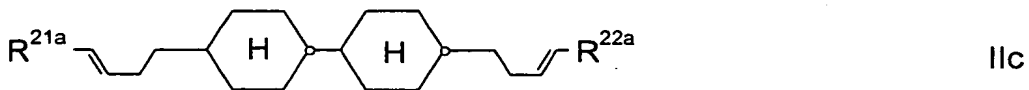
20

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel II sind ausgewählt aus
den Formeln IIa bis IIg

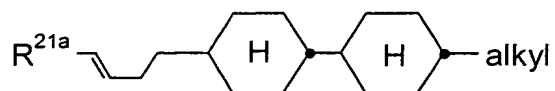
25



30

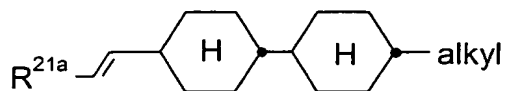


5



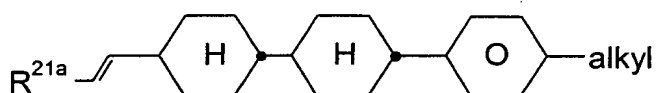
IIId

10



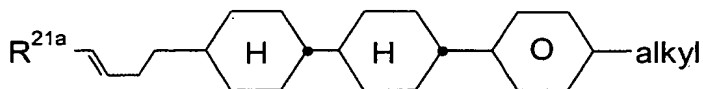
IIe

15



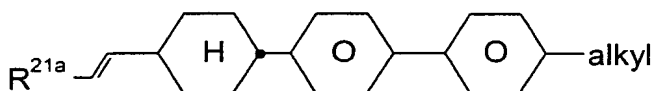
IIIf

20



IIg

25



IIh

30

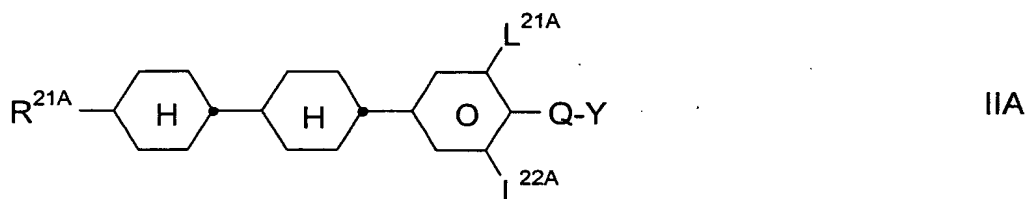
worin R^{21a} und R^{22a} jeweils unabhängig voneinander H, CH_3 , C_2H_5 oder $n-C_3H_7$ und alkyl eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIa, insbesondere solche, worin R^{21a} und R^{22a} CH_3 bedeuten, sowie Verbindungen der Formeln IIe, IIIf, IIg, IIh und Ili, insbesondere solche worin R^{21a} H oder CH_3 bedeutet.

Die Verwendung von Verbindungen der Formel II führt in den erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen zu besonders niedrigen Werten der Rotationsviskosität und zu TN- und STN-Anzeigen mit einer hohen Steilheit und schnellen Schaltzeiten insbesondere bei niedrigen Temperaturen.

Die Verbindungen der Formeln I und II mit einer dielektrischen Anisotropie von - 1,5 bis + 1,5 (dielektrisch neutrale Verbindungen) sind der oben definierten Komponente B zuzuordnen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten neben oder alternativ zu den dielektrisch neutralen Alkenylverbindungen der Formel II vorzugsweise eine oder mehrere dielektrisch positive Alkenylverbindungen der Formel IIA



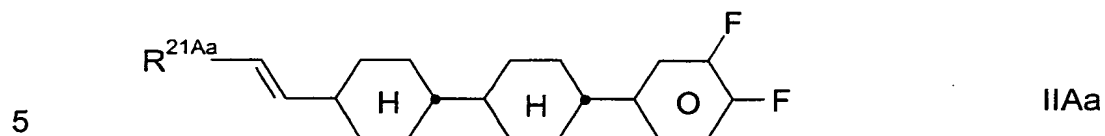
wobei

R^{21A} einen Alkenylrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet;
 Q CF_2 , OCF_2 , CFH, $OCFH$ oder eine Einfachbindung bedeutet;
 Y F oder Cl bedeutet; und
 L^{21A} und L^{22A} jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

Bevorzugte Verbindungen der Formel IIA sind solche, worin L^{21A} und/oder L^{22A} F und Q-Y F oder OCF_3 bedeuten.

Ferner bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIA, worin R^{21A} 1E-Alkenyl oder 3E-Alkenyl mit 2 bis 7, insbesondere 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIaA



worin R^{21Aa} H, CH_3 , C_2H_5 oder $n-C_3H_7$, insbesondere H oder CH_3 bedeutet.

Die polaren Verbindungen der Formel IIA mit einer dielektrischen Anisotropie von mehr als + 1.5 sind der oben definierten Komponente A zuzuordnen.

Die Komponente A enthält vorzugsweise eine oder mehrere Cyanoverbindungen der folgenden Formeln

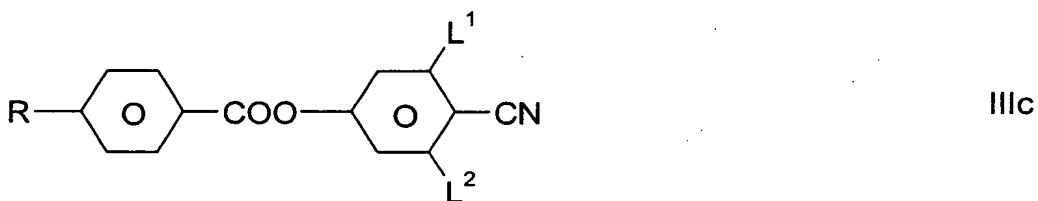
15



20

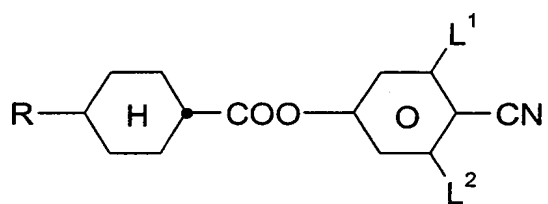


25



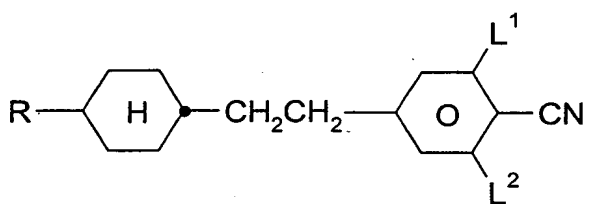
30

5



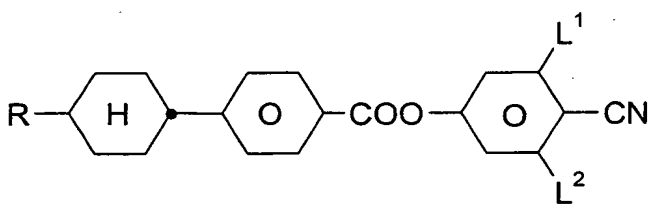
IIIId

10



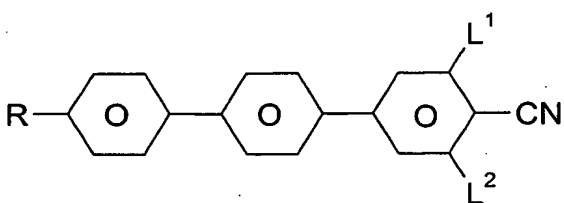
IIIe

15



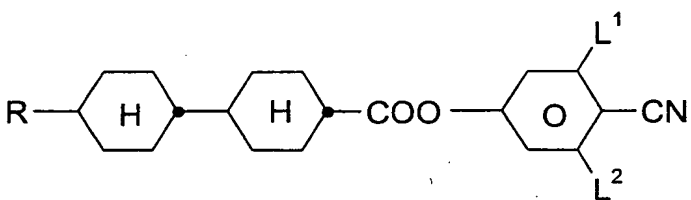
IIIf

20



IIIg

25



IIIh

wobei

30

R einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CO}-$, -OCO- oder $-\text{COO}-$ so ersetzt sein können, dass Heteroatome (-O-, -S-) nicht direkt miteinander verknüpft sind; und

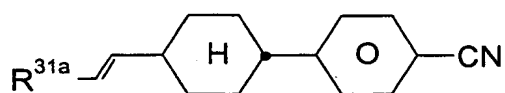
L^1 , L^2 und L^3 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

R bedeutet in diesen Verbindungen besonders bevorzugt Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind Mischungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIIb und/oder IIIc, ferner IIIf, insbesondere solche, worin L^1 und/oder L^2 F bedeuten.

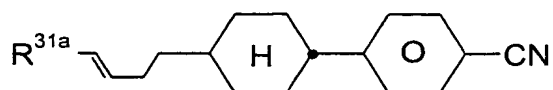
Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIIb enthalten, worin R Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen bedeutet und L^1 und L^2 H oder F, insbesondere beide H bedeuten, und/oder der Formel IIIc, worin R Alkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet und L^1 und L^2 unabhängig voneinander H oder F bedeuten, wobei insbesondere wenigstens einer der Substituenten L^1 und L^2 F bedeutet. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der folgenden Formeln

25

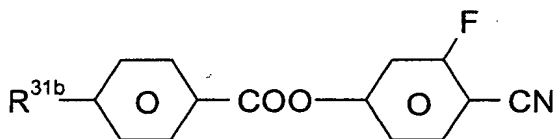
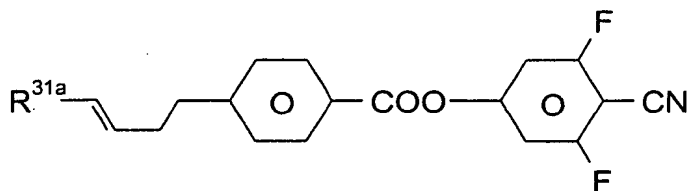
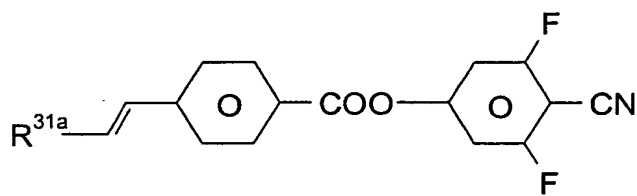


IIIb-1

30



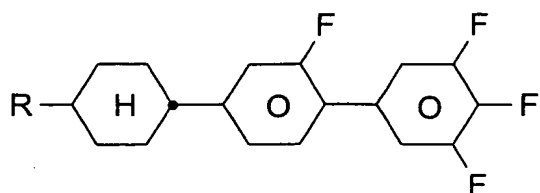
IIIb-2



wobei R^{31a} H, CH_3 , C_2H_5 oder $n\text{-C}_3\text{H}_7$, in Formel IIIb-1 und IIIb-2 bevorzugt H oder CH_3 , in Formel IIIc-1 und IIIc-2 bevorzugt H oder C_2H_5 , und R^{31b} in Formel IIIc-3 H, CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, insbesondere C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, bedeuten. Ferner bevorzugt sind Mischungen, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIIh enthalten, worin L^2 H und L^1 H oder F, insbesondere F, bedeutet.

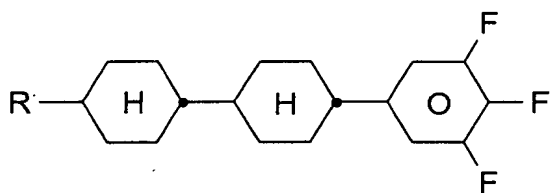
In einer speziellen Ausführungsform enthält die Komponente A vorzugsweise eine oder mehrere 3,4,5-Trifluorphenylverbindungen der folgenden Formeln

5



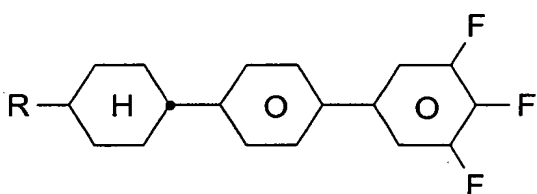
IVa

10



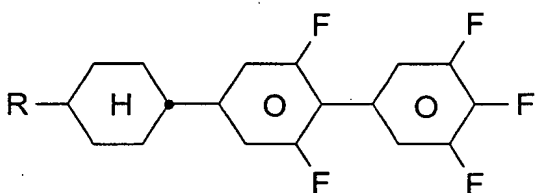
IVb

15



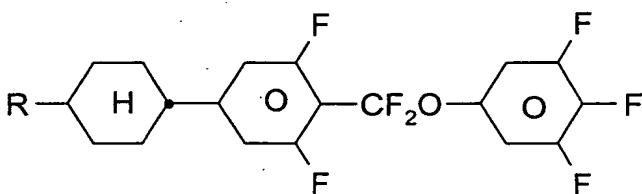
IVc

20



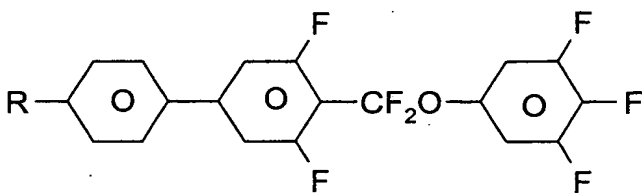
IVd

25



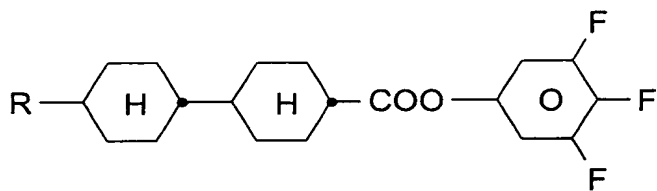
IVe

30



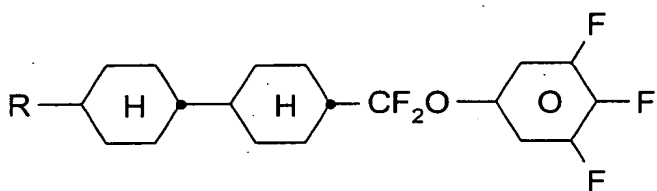
IVf

5



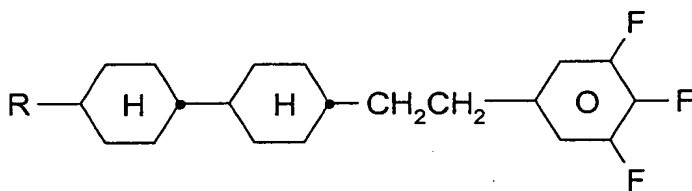
IVg

10



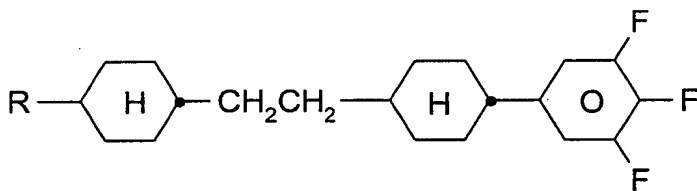
IVh

15



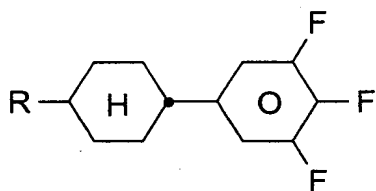
IVi

20



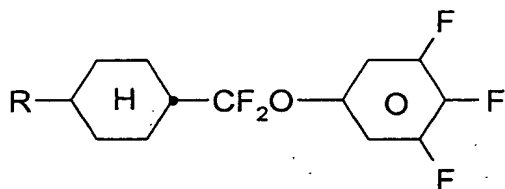
IVk

25



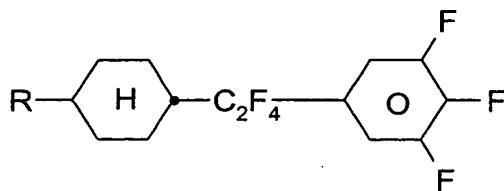
IVm

30



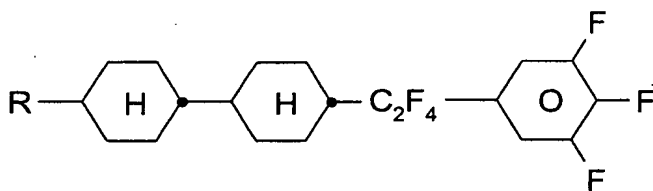
IVn

5



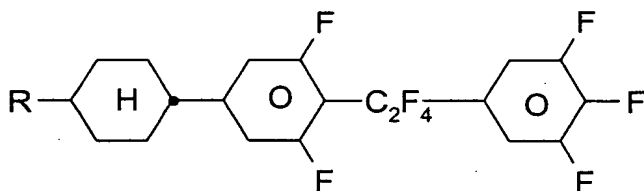
IVo

10



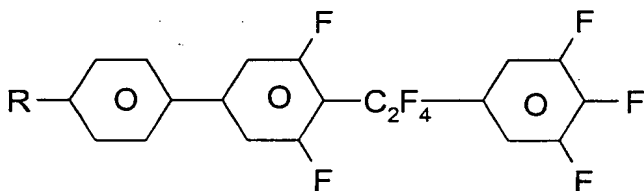
IVp

15



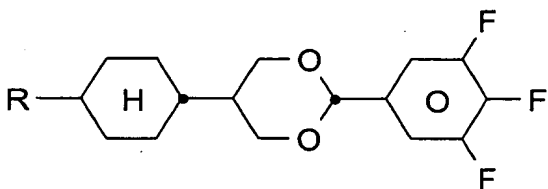
IVq

20



IVr

25

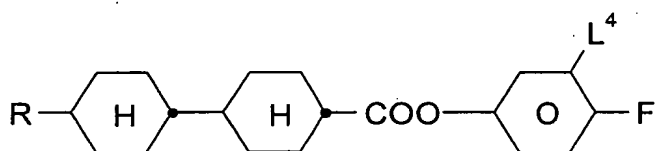


IVs

30

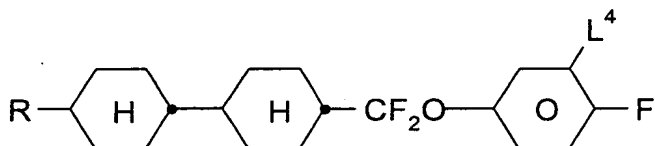
sowie gegebenenfalls eine oder mehrere Verbindungen mit polarer Endgruppe der folgenden Formeln

5



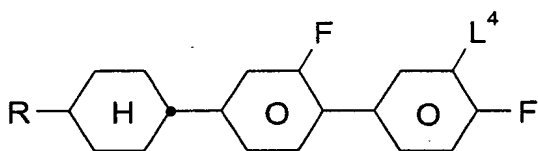
Va

10



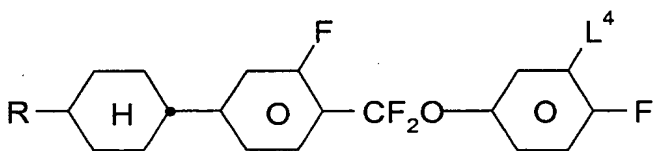
Vb

15



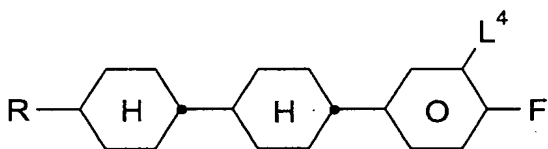
Vc

20



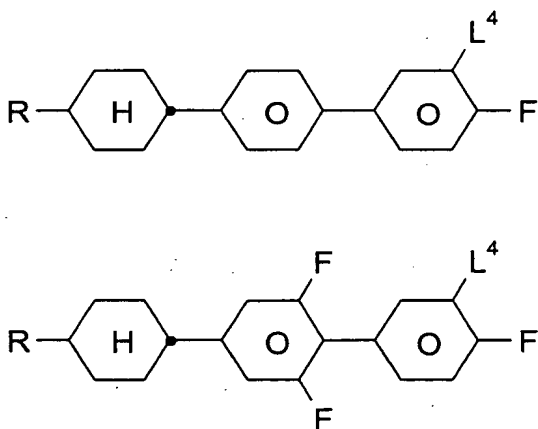
Vd

25



Ve

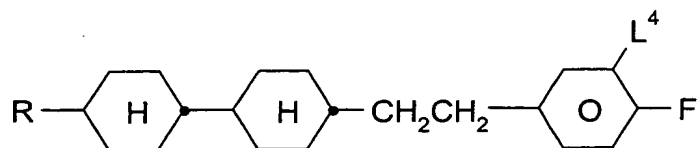
30



Vf

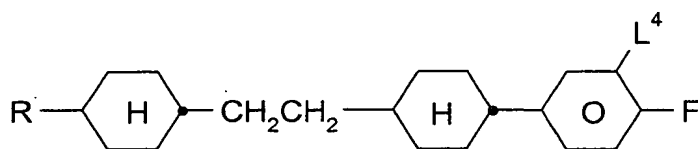
Vg

5



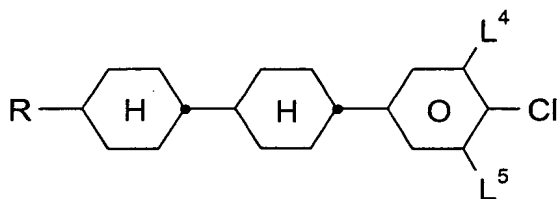
Vh

10



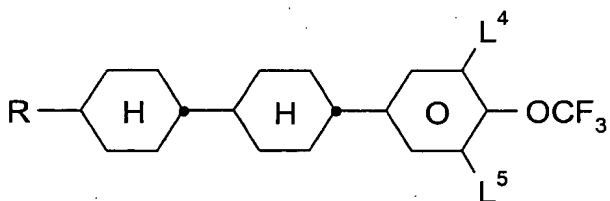
Vi

15



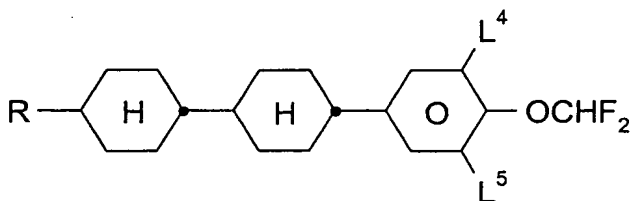
Vk

20



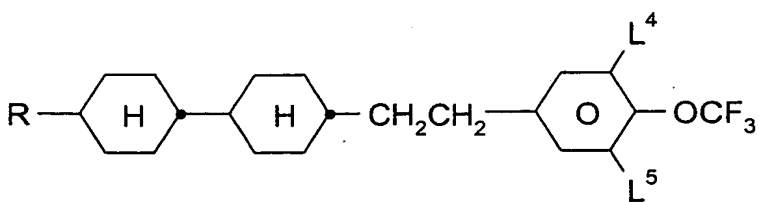
Vm

25



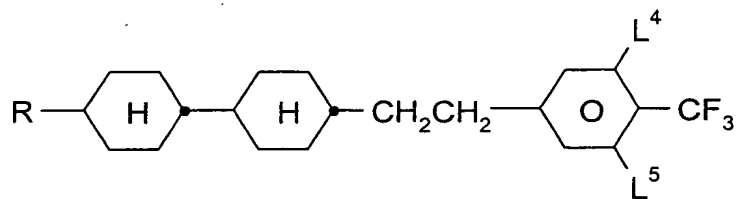
Vn

30



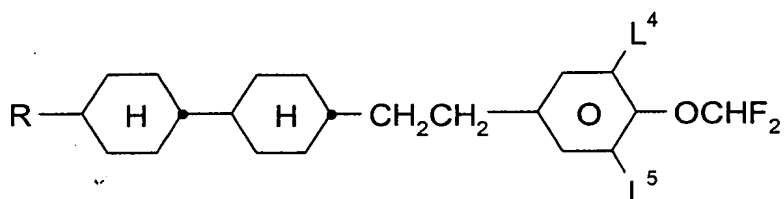
Vo

5



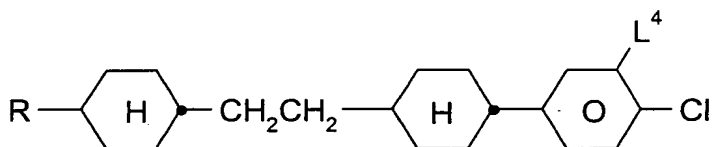
Vp

10



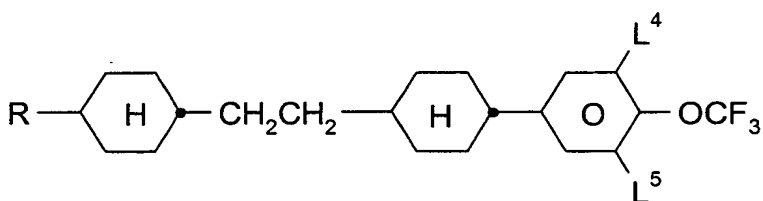
Vq

15



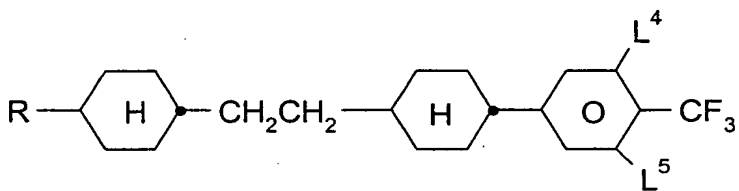
Vr

20



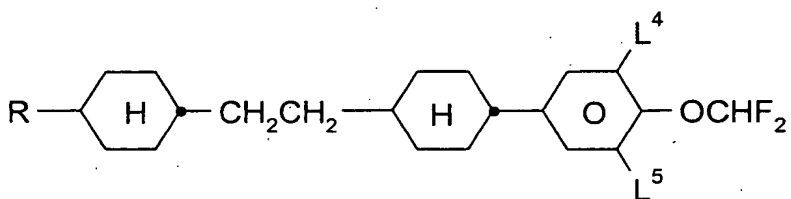
Vs

25



Vt

30



Vu

5 wobei R eine der oben für Formel III angegebenen Bedeutungen besitzt und L⁴ und L⁵ jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten. R bedeutet in diesen Verbindungen besonders bevorzugt Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln IVa, IVb, IVc, IVd, IVm und Vm, insbesondere Verbindungen der Formeln IVa, IVm und Vm.

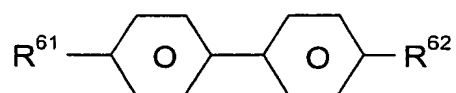
10 Bevorzugte Flüssigkristallmischungen enthalten eine oder mehrere Verbindungen der Komponente A vorzugsweise in einem Anteil von 15 % bis 80 %, besonders bevorzugt von 20 % bis 70 %. Diese Verbindungen besitzen eine dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \geq +3$, insbesondere $\Delta\epsilon \geq +8$, besonders bevorzugt $\Delta\epsilon \geq +12$.

15 Bevorzugte Flüssigkristallmischungen enthalten eine oder mehrere Verbindungen der Komponente B, vorzugsweise in einem Anteil von 20 bis 85 %, besonders bevorzugt in einem Anteil von 30 bis 75 %. Die Verbindungen der Gruppe B, insbesondere solche mit Alkenylgruppen, zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrigen Werte für die Rotationsviskosität γ_1 aus.

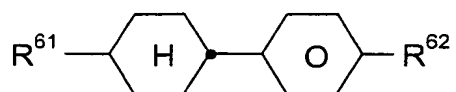
20 Die Komponente B enthält neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I und II vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Zweiringverbindungen der folgenden Formeln

30

5

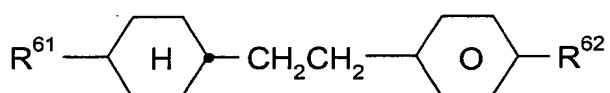


VI1

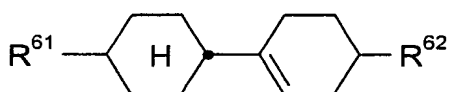


VI2

10

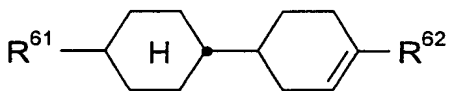


VI3



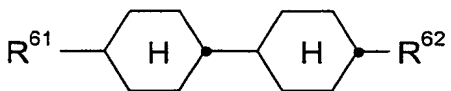
VI4

15



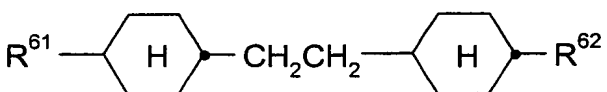
VI5

20

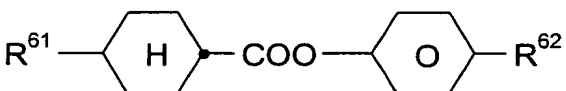


VI6

25

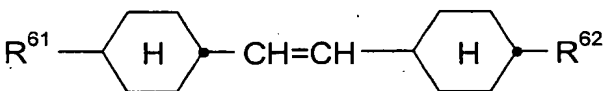


VI7



VI8

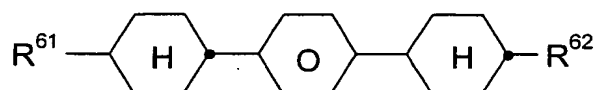
30



VI9

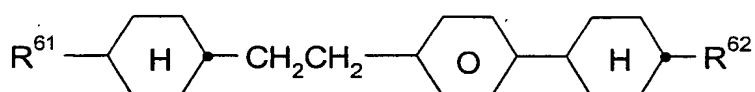
und/oder eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Dreiringverbindungen der folgenden Formeln

5



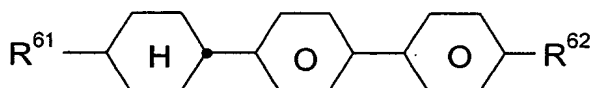
VI10

10



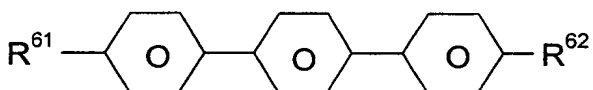
VI11

15

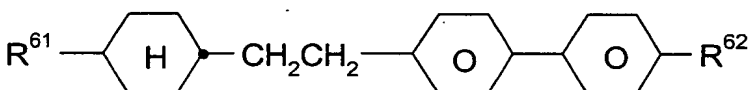


VI12

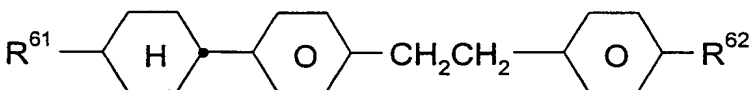
20



VI13

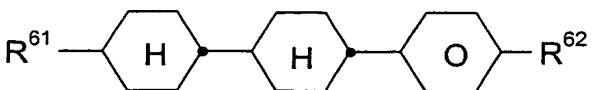


VI14



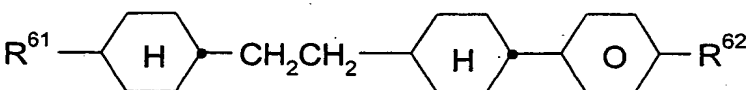
VI15

25



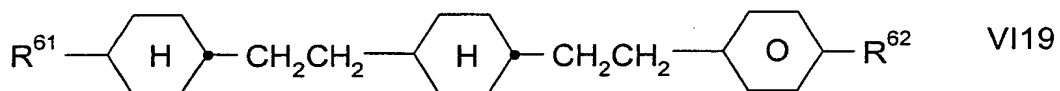
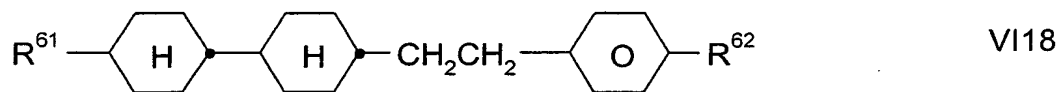
VI16

30

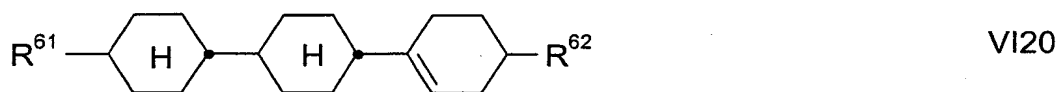


VI17

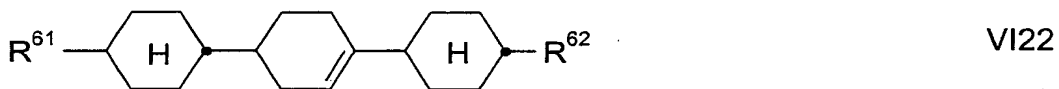
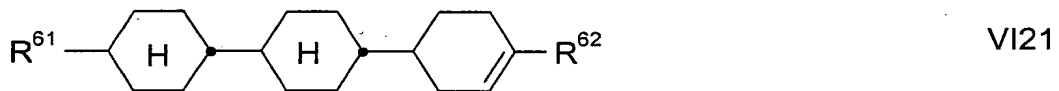
5



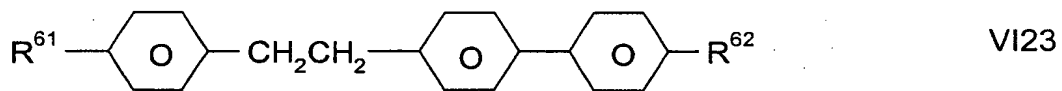
10



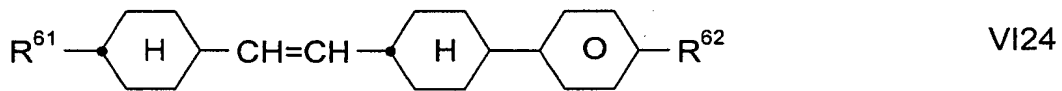
15



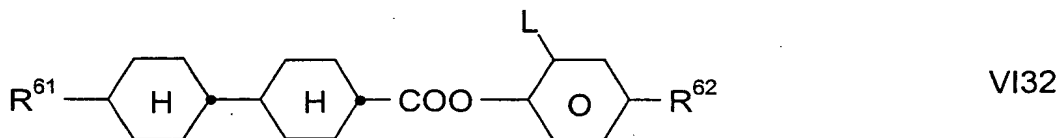
20

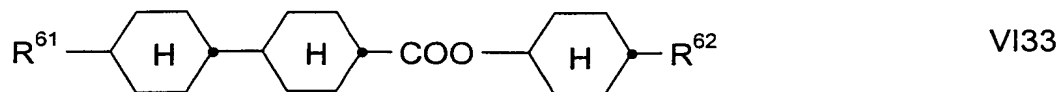


25

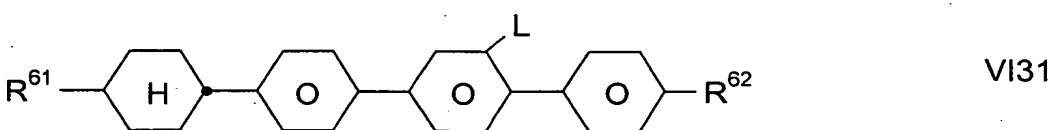
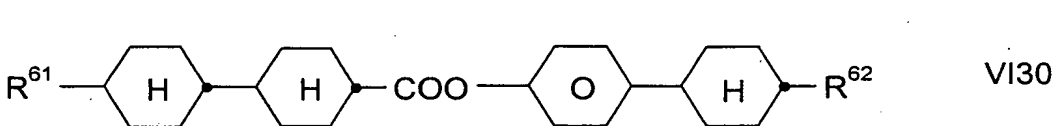
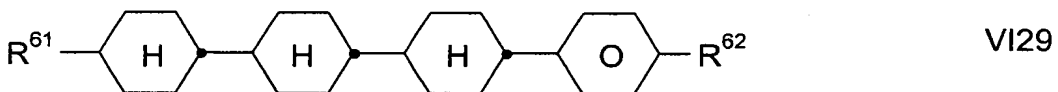
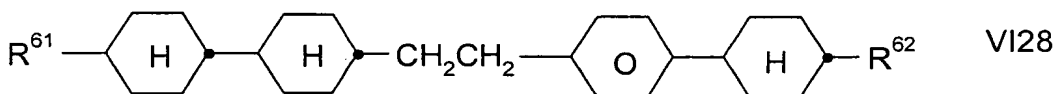
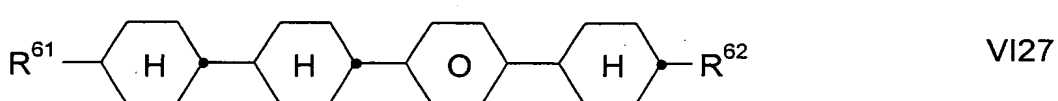
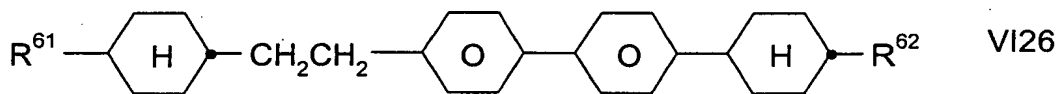
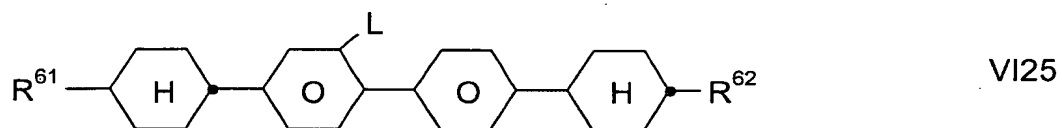


30





5 und/oder eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Vierringverbindungen der folgenden Formeln



wobei

- 5 R^{61} und R^{62} unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind; und
- 10 L H oder F bedeutet.

Die 1,4-Phenylengruppen in den Formeln VI10 bis VI19 und VI23 bis VI32 können jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein.

- 15 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln VI25 bis VI31, worin R^{61} Alkyl und R^{62} Alkyl oder Alkoxy, insbesondere Alkoxy, jeweils mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Ferner bevorzugt sind Verbindungen der Formeln VI25 und VI31 mit $L = \text{F}$. Weiter sind Verbindungen der Formel VI16 bevorzugt, worin R^{61} Alkenyl und R^{62} Alkyl bedeuten.

- 20 Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln VI25 und VI27 sowie Verbindungen der Formel VI16.

- 25 R^{61} und R^{62} in den Verbindungen der Formeln VI1 bis VI30 bedeuten besonders bevorzugt geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkenyl mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen.

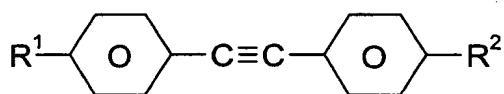
- 30

Die flüssigkristallinen Mischungen enthalten gegebenenfalls eine optisch aktive Komponente C in einer Menge, dass das Verhältnis zwischen Schichtdicke (Abstand der Trägerplatten) und natürlicher Ganghöhe der chiralen nematischen Flüssigkristallmischung größer 0,2 ist. Für die Komponente stehen dem Fachmann eine Vielzahl, zum Teil kommerziell erhältlicher chiraler Dotierstoffe zur Verfügung z.B. wie Cholesterylnonaat, S-811 oder S-1011 der Merck KGaA, Darmstadt und CB15 (BDH, Poole, UK). Die Wahl der Dotierstoffe ist an sich nicht kritisch.

Der Anteil der Verbindungen der Komponente C beträgt vorzugsweise 0 bis 10 %, insbesondere 0 bis 5 %, besonders bevorzugt 0 bis 3 %.

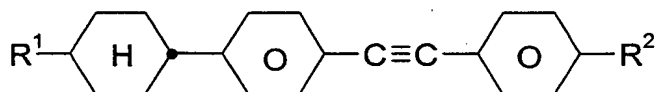
Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten neben den Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere flüssigkristalline Tolan-Verbindungen. Aufgrund der hohen Doppelbrechung Δn der Tolan-Verbindungen kann bei geringeren Schichtdicken gearbeitet werden, wodurch die Schaltzeiten deutlich kürzer werden. Die Tolan-Verbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ta bis Ti

20

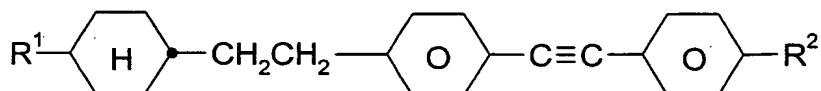


Ta

25

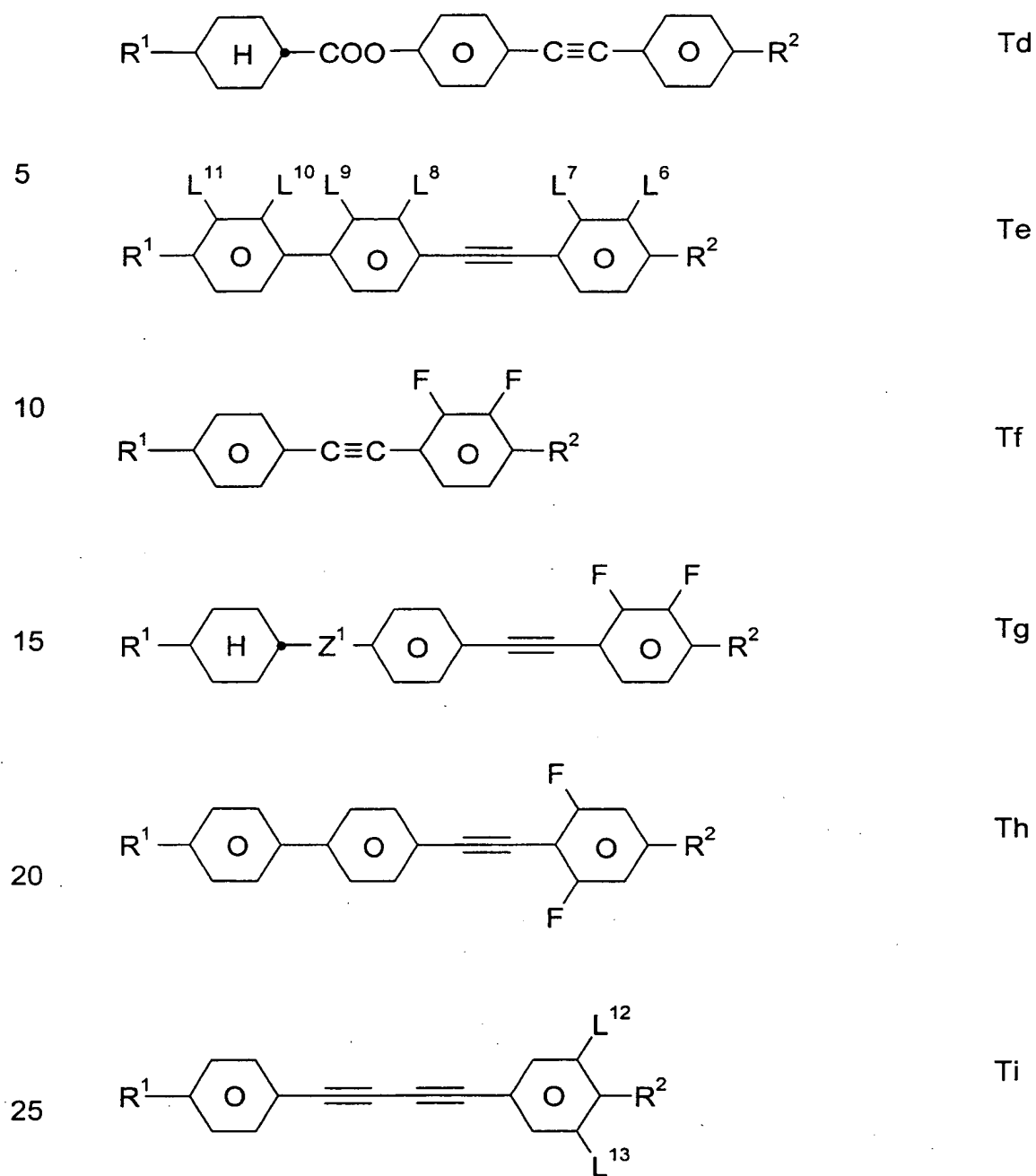


Tb



Tc

30



wobei

R^1 wie R^{61} und R^2 wie R^{62} definiert sind;

Z^1 -CO-O-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung bedeutet; und

L^6 bis L^{13} jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

- Bevorzugte Verbindungen der Formel Te sind solche, worin einer, zwei oder drei der Reste L^6 bis L^{11} F und die anderen H bedeuten, wobei L^6 und L^7 bzw. L^8 und L^9 bzw. L^{10} und L^{11} nicht beide gleichzeitig F bedeuten.
- 5 Bevorzugte Verbindungen der Formel Ti sind solche, worin L^{12} und L^{13} H bedeuten.

- 10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ta, Tb und Th. Dabei ist R^1 bevorzugt Alkyl, während R^{62} bevorzugt Alkyl oder Alkoxy, für die Verbindungen der Formeln Ta und Tb insbesondere Alkoxy und für die Verbindungen der Formel Th insbesondere Alkyl, jeweils mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, bedeutet.

- 15 Der Anteil der Verbindungen aus der Gruppe enthaltend Ta und Tb ist vorzugsweise 5 bis 50 %, insbesondere 10 bis 40 %. Der Anteil der Verbindungen der Formel Th ist vorzugsweise 2 bis 35 %, insbesondere 4 bis 25 %.

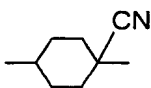
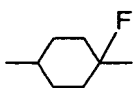
- 20 Der Anteil der Verbindungen der Formeln Ta bis Th ist vorzugsweise 2 bis 55 %, insbesondere 5 bis 35 %.

- 25 Die erfindungsgemäßen Mischungen können auch gegebenenfalls bis zu 20 % einer oder mehrerer Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von weniger als -2 (Komponente D) enthalten.

- Falls die Mischungen Verbindungen der Komponente D enthalten, so sind dies vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen mit dem Strukturelement 2,3-Difluor-1,4-phenylen, z.B. Verbindungen gemäß DE-OS 38 07 801, 38 07 861, 38 07 863, 38 07 864 oder 38 07 908.

- 30 Besonders bevorzugt sind Tolane mit diesem Strukturelement gemäß der Internationalen Patentanmeldung WO 88/07514.

Weitere bekannte Verbindungen der Komponente D sind z.B. Derivate der 2,3-Dicyanhydrochinone oder Cyclohexanderivate mit dem

Strukturelement  oder  gemäß DE-OS 32 31 707
bzw. DE-OS 34 07 013.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigen keine Verbindungen der Komponente D.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "Alkyl" - sofern er nicht an anderer Stelle dieser Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert ist - einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 (d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12) Kohlenstoffatomen. Sofern es sich bei diesem Alkylrest um einen gesättigten Rest handelt, wird er auch als "Alkanyl" bezeichnet. In einem Alkylrest können auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen derart durch -O- ("Oxaalkyl", "Alkoxy"), -S- ("Thioalkyl"), -C \equiv C- ("Alkinyl"), -CO-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein, dass Heteroatome (O, S) nicht direkt miteinander verknüpft sind. Vorzugsweise ist Alkyl ein geradkettiger Rest mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl.

Unter Alkoxy ist ein O-Alkyl-Rest zu verstehen, in dem das Sauerstoffatom direkt mit der durch den Alkoxyrest substituierten Gruppe oder dem substituierten Ring verbunden ist und Alkyl wie oben definiert und vorzugsweise unverzweigt ist. Bevorzugte Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy und Octoxy. Besonders bevorzugt ist Alkoxy -OCH₃, -OC₂H₅, -O-n-C₃H₇, -O-n-C₄H₉ und -O-n-C₅H₁₁.

Der Ausdruck "Alkenyl" bedeutet einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einer C=C-Doppelbindung und umfaßt im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 7 (d.h. 2, 3, 4, 5, 6 oder 7) beziehungsweise 2 bis 12 (d.h. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12) Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt auch solche Reste mit 2 oder mehr C=C-Doppelbindungen. Bevorzugte Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl, und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Unter einem "Alkenyloxy"-Rest ist ein O-Alkenyl-Rest zu verstehen, in dem das Sauerstoffatom direkt mit der durch den Alkenyloxyrest substituierten Gruppe oder dem substituierten Ring verbunden ist und Alkenyl wie oben definiert und vorzugsweise unverzweigt ist.

Da in einem Alkylrest erfindungsgemäß eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können, umfaßt der Ausdruck "Alkyl" auch "Oxaalkyl"-Reste. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "Oxaalkyl" Alkylreste, in denen wenigstens eine nicht-terminale CH₂-Gruppe durch -O- derart ersetzt ist, dass keine benachbarten Heteroatome (O, S) vorliegen. Vorzugsweise umfaßt Oxaalkyl geradkettige Reste der Formel -C_aH_{2a+1}-O-(CH₂)_b-, wobei a und b jeweils unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeuten; besonders bevorzugt ist a eine ganze Zahl von 1 bis 6 und b 1 oder 2.

Sofern in einem wie oben definierten Alkylrest eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch Schwefel ersetzt sind, liegt ein "Thioalkyl"-Rest.

Vorzugsweise umfaßt "Thioalkyl" einen geradkettigen Rest der Formel $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}\text{-S-(CH}_2)_b\text{-}$, wobei a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 ist und b 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 ; besonders bevorzugt ist a eine ganze Zahl von 1 bis 6 und b 0, 1 oder 2.

Falls in einem Alkylrest bzw. Alkenylrest eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ersetzt sind, liegt ein Alkinylrest bzw. Alkeninylrest vor. Auch die Ersetzung von einer oder mehreren CH_2 -Gruppen durch -CO- , -CO-O- oder -O-CO- ist möglich.

Die einzelnen Verbindungen der Formeln I, II, IIA, III, IV, V, VI und T beziehungsweise deren Unterformeln sowie auch andere Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen TN- und STN-Anzeigen verwendet werden können, sind entweder bekannt oder können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden. So sind Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I beispielsweise aus der DE 44 14 647 A1 bekannt.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Mischungen

- eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln Ia bis Ie, insbesondere Ia und/oder Ie;
- eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIa bis IIi, insbesondere IIe, IIf, IIg;
- eine oder zwei Verbindungen der Formel IIA, insbesondere solche, worin $\text{R}^{21\text{Aa}}$ für H beziehungsweise CH_3 steht;

- eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIIb-1, IIIb-2, IIIc-1, IIIc-2 und IIIc-3, insbesondere der Formeln IIIc-1, IIIc-2, IIIc-3;
- 5 - 1 bis 25 %, besonders bevorzugt 2 bis 20 %, insbesondere 3 bis 15 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I;
- 10 - 3 bis 60 %, besonders bevorzugt 6 bis 50 %, insbesondere 8 bis 40 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II;
- 15 - 5 bis 45 %, besonders bevorzugt 10 bis 40 %, insbesondere 15 bis 35 % einer oder mehrerer Alkenylverbindungen der Formel IIA;
- 15 - 5 bis 55 %, besonders bevorzugt 10 bis 50 %, insbesondere 15 bis 45 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel III;
- 20 - eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI9 und/oder VI24, worin R^{61} Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen bedeutet und R^{62} die oben angegebene Bedeutung hat;
- 25 - eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI16, wobei R^{61} einen unverzweigten Alkenylrest und R^{62} einen unverzweigten Alkylrest darstellen;
- 30 - eine oder mehrere Verbindungen der Formeln Ta, Tb und/oder Th;
- 30 - mehr als 20 % an Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, insbesondere mit $\Delta\epsilon \geq +12$.

Die erfindungsgemäßen Mischungen zeichnen sich - insbesondere beim Einsatz in TN- und STN-Anzeigen mit hohen Schichtdicken - durch sehr niedrige Summenschaltzeiten aus ($t_{\text{ges}} = t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$).

- 5 Die in den erfindungsgemäßen TN- und STN-Zellen verwendeten Flüssigkristallmischungen sind dielektrisch positiv mit $\Delta\epsilon \geq 1$. Besonders bevorzugt sind Flüssigkristallmischungen mit $\Delta\epsilon \geq 3$, insbesondere mit $\Delta\epsilon \geq 5$.
- 10 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen weisen günstige Werte für die Schwellenspannung $V_{10/0/20}$ und für die Rotationsviskosität γ_1 auf. Ist der Wert für den optischen Wegunterschied $d \cdot \Delta n$ vorgegeben, wird der Wert für die Schichtdicke d durch die optische Anisotropie Δn bestimmt.
- 15 Insbesondere bei relativ hohen Werten für $d \cdot \Delta n$ ist im allgemeinen die Verwendung erfindungsgemäßer Flüssigkristallmischungen mit einem relativ hohen Wert für die optische Anisotropie bevorzugt, da dann der Wert für d relativ klein gewählt werden kann, was zu günstigeren Werten für die Schaltzeiten führt. Aber auch solche erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigen, die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischungen mit kleineren Werten für Δn enthalten, sind durch vorteilhafte Werte für die Schaltzeiten gekennzeichnet.
- 20 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen sind weiter durch vorteilhafte Werte für die Steilheit der elektrooptischen Kennlinie gekennzeichnet, und können insbesondere bei Temperaturen über 20 °C mit hohen Multiplexraten betrieben werden. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen eine hohe Stabilität und günstige Werte für den elektrischen Widerstand und die
- 25 Frequenzabhängigkeit der Schwellenspannung auf. Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigen weisen einen großen Arbeitstemperaturbereich und eine gute Winkelabhängigkeit des Kontrastes auf.
- 30

5

Der Aufbau der erfindungsgemäßen Flüssigkristall-Anzeigeelemente aus Polarisatoren, Elektroden Grundplatten und Elektroden mit einer solchen Oberflächenbehandlung, dass die Vorzugsorientierung (Direktor) der jeweils daran angrenzenden Flüssigkristall-Moleküle von der einen zur anderen Elektrode gewöhnlich um betragsmäßig 160° bis 720° gegeneinander verdreht ist, entspricht der für derartige Anzeigeelemente üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der TN- und STN-Zelle, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente sowie die zusätzliche Magnete enthaltenden Anzeigeelemente.

10

15

Der Oberflächentiltwinkel an den beiden Trägerplatten kann gleich oder verschieden sein. Gleiche Tiltwinkel sind bevorzugt. Bevorzugte TN-Anzeigen weisen Anstellwinkel zwischen der Längsachse der Moleküle an der Oberfläche der Trägerplatten und den Trägerplatten von 0° bis 7° , vorzugsweise $0,01^\circ$ bis 5° , insbesondere $0,1$ bis 2° auf. In den STN-Anzeigen ist der Anstellwinkel bei 1° bis 30° , vorzugsweise bei 1° bis 12° und insbesondere bei 3° bis 10° .

20

25

Der Verdrillungswinkel der TN-Mischung in der Zelle liegt dem Betrag nach zwischen $22,5^\circ$ und 170° , vorzugsweise zwischen 45° und 130° und insbesondere zwischen 80° und 115° . Der Verdrillungswinkel der STN-Mischung in der Zelle von Orientierungsschicht zu Orientierungsschicht liegt dem Betrag nach zwischen 100° und 600° , vorzugsweise zwischen 170° und 300° und insbesondere zwischen 180° und 270° .

30

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der

Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

5 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen eignen sich auch zur Verwendung als Flüssigkristall-(FK-)Medien in cholesterischen Flüssigkristall-(CFK-)Anzeigen, insbesondere SSCT- (engl. "surface stabilized cholesteric texture") und PSCT- (engl. "polymer stabilized cholesteric texture") Anzeigen, wie zum Beispiel in WO 92/19695, US 10 5,384,067, US 5,453,863, US 6,172,720 oder US 5,661,533 beschrieben. CFK-Anzeigen enthalten typischerweise ein cholesterisches FK-Medium bestehend aus einer nematischen Komponente und einer optisch aktiven Komponente, welches im Vergleich zu TN- und STN-Anzeigen eine deutlich höhere helikale Verdrillung aufweist, und Selektivreflektion von 15 zirkular polarisiertem Licht zeigt. Die Reflektionswellenlänge entspricht dem Produkt aus der Ganghöhe der cholesterischen Helix und dem mittleren Brechungsindex des CFK-Mediums.

20 Zu diesem Zweck werden den erfindungsgemäßen FK-Mischungen ein oder mehrere chirale Dotierstoffe zugesetzt, deren Verdrillungsvermögen und Konzentration so gewählt sind, dass das FK-Medium eine cholesterische Phase bei Raumtemperatur aufweist und eine Reflektionswellenlänge besitzt, die vorzugsweise im sichtbaren, UV- oder IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums, insbesondere zwischen 25 400 und 800 nm, liegt.

Geeignete Dotierstoffe sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich, wie zum Beispiel Cholesterylnonanoat (CN), CB15, R/S-811, R/S-1011, R/S-2011, R/S-3011 oder R/S-4011 (Merck KGaA, Darmstadt). 30 Besonders bevorzugt sind hochverdrillende Dotierstoffe mit einem chiralen Zuckerrest, insbesondere Dianhydrohexitol-Derivate wie zum Beispiel Derivate von Isosorbit, Isomannit oder Isoidit, vorzugsweise Sorbitol-

derivate wie in WO 98/00428 beschrieben. Ferner bevorzugt sind chirale Ethandiol-derivate wie 1,2-Derivate von Diphenyl-1,2-dihydroxyethan (Benzylenglycol, Hydrobenzoin), vorzugsweise mesogene Hydrobenzoin-derivate wie in GB-A-2 328 207 beschrieben. Ganz besonders bevorzugte Dotierstoffe sind chirale Binaphthyl-derivate wie in WO 02/94805 beschrieben, chirale Binaphthol-Acetal-derivate wie in WO 02/34739 beschrieben, chirale TADDOL-Derivate wie in WO 02/06265 beschrieben, sowie chirale Dotierstoffe mit mindestens einer fluorierten Brückengruppe und einer endständigen oder zentralen chiralen Gruppe wie in WO 02/06196 und WO 02/06195 beschrieben.

Falls zwei oder mehr Dotierstoffe zugesetzt werden, können diese gleichen oder entgegengesetzten Drehsinn und gleiche oder entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit der Verdrillung aufweisen.

CFK-Medien, enthaltend als nematische Komponente eine erfindungsgemäße FK-Mischung und als optisch aktive Komponente einen oder mehrere chirale Dotierstoffe, sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner CFK-Anzeigen, insbesondere SSCT- und PSCT-Anzeigen, enthaltend CFK-Medien wie oben beschrieben.

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe zugesetzt werden.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Alkenylreste weisen die trans-Konfiguration auf. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von

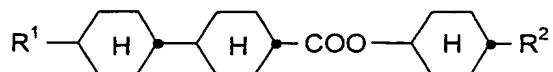
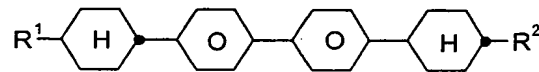
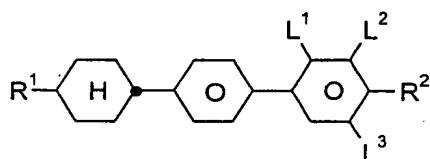
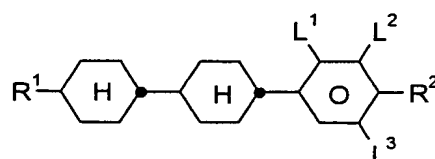
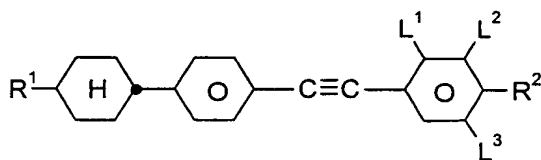
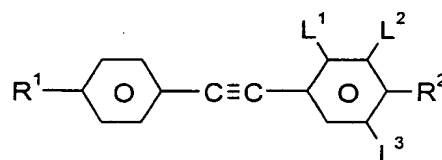
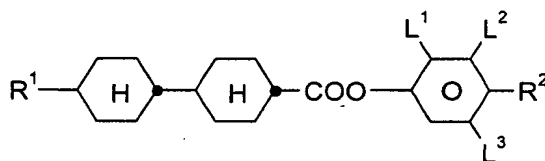
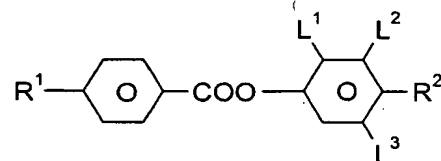
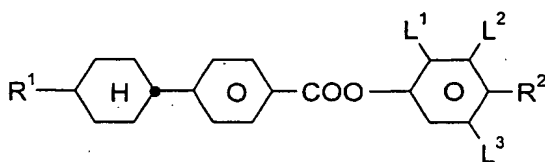
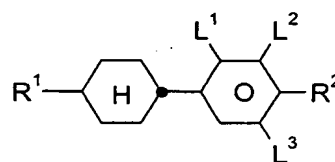
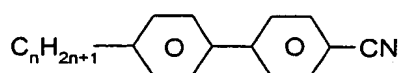
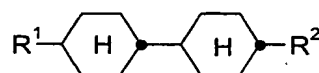
selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich der in der untenstehenden Tabelle angegebene Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 , L^2 und L^3 .

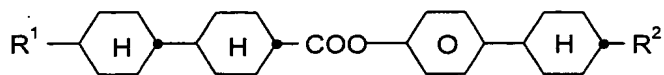
5

Code für R^1, R^2, L^1, L^2, L^3	R^1	R^2	L^1	L^2	L^3
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nOm	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nO.m	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	F
nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	H	F
nmF	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	F	H	H
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H	H
n-Vm	C_nH_{2n+1}	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H	H
nV-Vm	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H	H

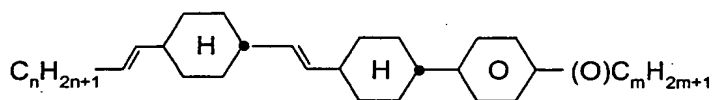
Die TN- und STN-Displays enthalten vorzugsweise flüssigkristalline Mischungen, die sich aus einer oder mehreren Verbindungen aus den Tabellen A und B zusammensetzen.

30

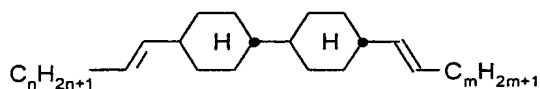
Tabelle A: ($L^1, L^2, L^3 = \text{H oder F}$)**CH****CBC****BCH****CCP****CPTP****PTP****CP****ME****HP****PCH****K3n****CCH**

**CCPC**

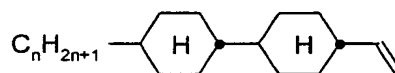
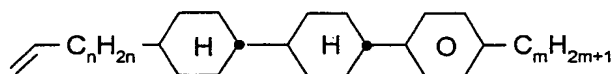
5

Tabelle B:**CVCP-nV-(O)m**

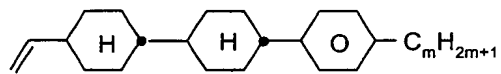
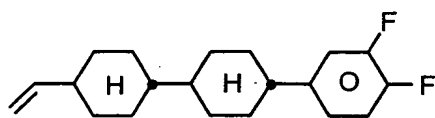
10

**CC-nV-Vm**

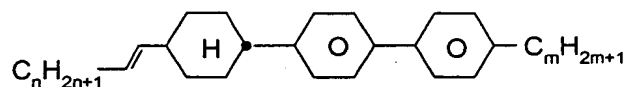
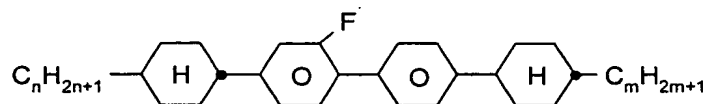
15

**CC-n-V****CCP-Vn-m**

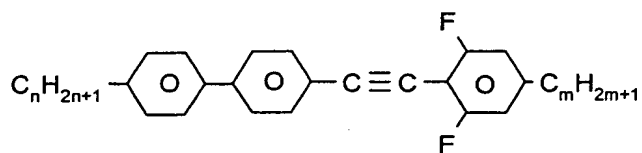
20

**CCP-V-m****CCG-V-F**

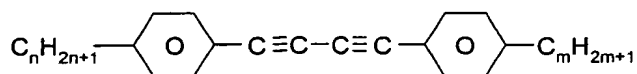
25

**CPP-nV-m****CBC-nmF**

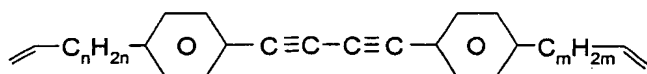
30



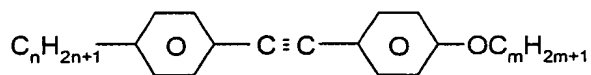
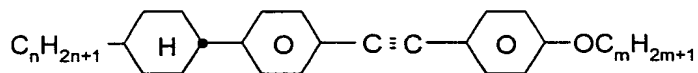
5

PPTUI-nm**PTTP-nm**

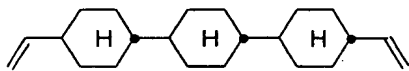
10

**PTTP-Vn-mV**

15

**PTP-nOm**

20

CPTP-nOm**CCC-V-V**

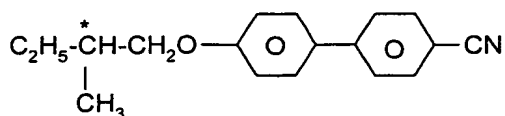
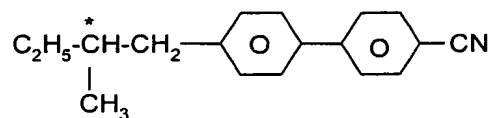
25

30

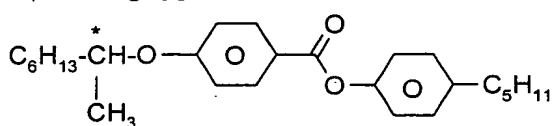
Tabelle C

Tabelle C zeigt einige der für die Dotierung der flüssigkristallinen Mischungen geeigneten Dotierstoffe

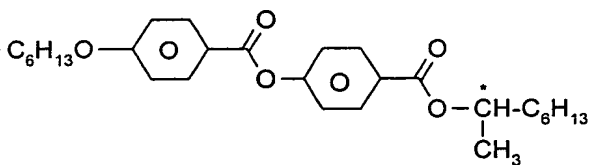
5

**C 15****CB 15**

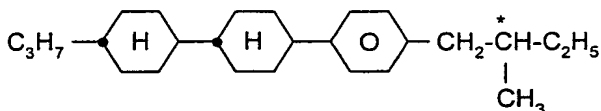
10

**CM 21**

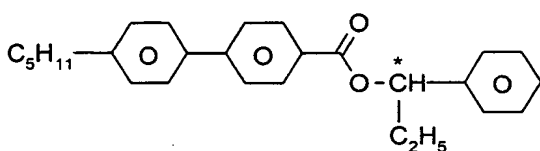
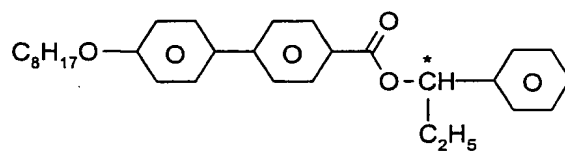
15

**R/S-811**

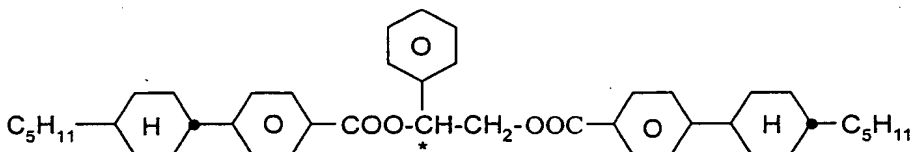
20

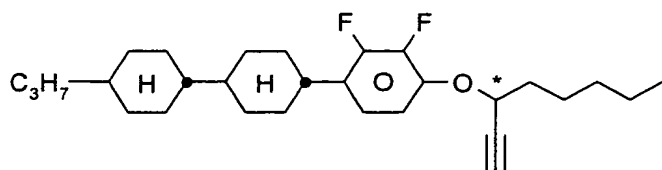
**CM 44**

25

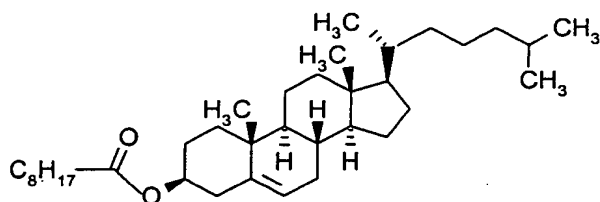
**CM 45****CM 47**

30

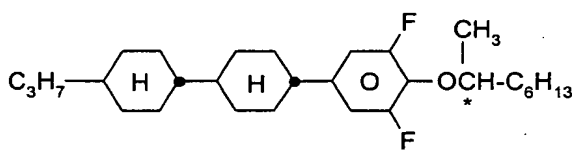
**R/S-1011**



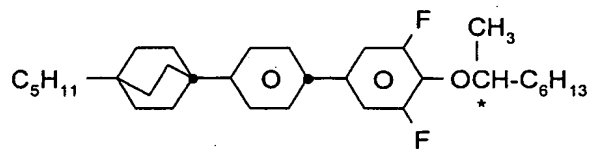
5

R/S-3011

10

CN

15

R/S-2011**R/S-4011**

20

25

30

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Es bedeutet

- 5 Klp. Klärpunkt (Phasenübergangs-Temperatur nematisch-isotrop),
 S-N Phasenübergangs-Temperatur smektisch-nematisch,
 Visk. Fließviskosität (soweit nicht anders angegeben bei 20 °C),
 Δn optische Anisotropie (589 nm, 20 °C)
 n_o ordentlicher Brechungsindex (589 nm, 20 °C)
 $\Delta \epsilon$ dielektrische Anisotropie (1 kHz, 20 °C)
 10 ϵ_{\perp} Dielektrizitätskonstante senkrecht zur Moleküllängsachse (1 kHz, 20 °C)
 γ_1 Rotationsviskosität
 S Kennliniensteilheit = V_{90}/V_{10}
 15 V_{10} Schwellenspannung = charakteristische Spannung bei einem relativen Kontrast von 10 %,
 V_{90} charakteristische Spannung bei einem relativen Kontrast von 90 %,
 t_{ges} $t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$
 t_{ave} $\frac{t_{\text{on}} + t_{\text{off}}}{2}$ (mittlere Schaltzeit)
 20 t_{on} Zeit vom Einschalten bis zur Erreichung von 90 % des maximalen Kontrastes,
 t_{off} Zeit vom Ausschalten bis zur Erreichung von 10 % des maximalen Kontrastes,
 25 Mux Multiplexrate
 t_{store} Tieftemperatur-Lagerstabilität in Stunden (- 20 °C, - 30 °C, - 40 °C)
- 30 Vor- und nachstehend sind alle Temperaturen in °C angegeben. Die Prozentzahlen sind Gewichtsprozent. Alle Werte beziehen sich auf 20 °C, soweit nicht anders angegeben. Die Ansteuerung der Anzeigen erfolgt,

soweit nicht anders angegeben, bei einer Multiplexrate von 1/48 und einem Bias von 1/8. Die Verdrillung (twist) beträgt 240 °, soweit nicht anders angegeben.

5

Vergleichsbeispiel

Eine TN- und STN-Mischung bestehend aus

ME2N.F	4,25	%	Klp. :	95,0 °C
ME3N.F	4,25	%	Δn :	0,1370
ME4N.F	12,00	%	$\Delta \epsilon$	+16,1
ME5N.F	7,00	%	V_{10} :	1,63 V
CC-5-V	19,50	%	S :	1,101
CCG-V-F	20,00	%	t_{ges} :	285 ms
CCP-V-1	10,00	%		
CCP-V2-1	4,50	%		
CCPC-33	2,00	%		
CBC-33	2,00	%		
PTP-102	4,50	%		
CPTP-301	4,00	%		
CPTP-302	3,00	%		
CPTP-303	3,00	%		

25

30

Beispiel 1

Eine TN- und STN-Mischung bestehend aus

5	ME2N.F	4,30	%	Klp. :	93,5 °C
	ME3N.F	4,33	%	Δn :	0,1378
	ME4N.F	12,14	%	$\Delta \epsilon$	+16,2
	ME5N.F	7,13	%	V_{10} :	1,60 V
10	CC-5-V	17,77	%	S :	1,104
	CCG-V-F	20,31	%	t_{ges} :	260 ms
	CCP-V-1	10,16	%		
	CCP-V2-1	4,54	%		
	PTP-102	4,61	%		
15	CPTP-301	4,09	%		
	CPTP-302	4,14	%		
	CPTP-303	3,04	%		
	CCC-V-V	3,44	%		

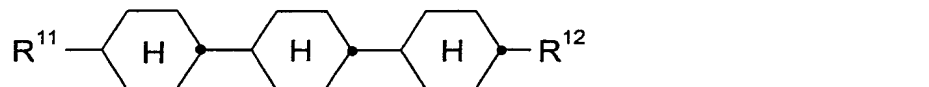
20 weist gegenüber Vergleichsbeispiel 1 eine verringerte Schaltzeit und eine erniedrigte Schwellenspannung auf, unter Beibehaltung der übrigen günstigen Eigenschaften.

25

30

Patentansprüche

1. Flüssigkristallmischung enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel I



wobei

10 R^{11} einen Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet; und

15 R^{12} einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-C\equiv C-$, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, dass Heteroatome (-O-, -S-) nicht direkt miteinander verknüpft sind.

2. Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

in Formel I

25 R^{11} einen Alkenylrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet; und

R^{12} einen Alkenylrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.

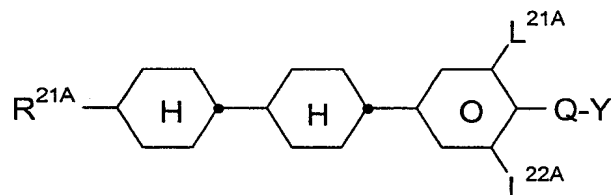
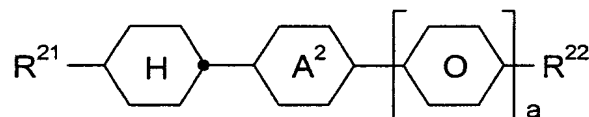
3. Flüssigkristallmischung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

in Formel I

30 R^{11} $CH_2=CH-$ oder $CH_3-CH=CH-$ bedeutet; und

R^{12} $CH_2=CH-$ oder $CH_3-CH=CH-$ bedeutet.

4. Flüssigkristallmischung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung/en der Formel I in einer Menge von 1 bis 25 Gew.%, bevorzugt von 2 bis 20 Gew.% und insbesondere von 3 bis 15 Gew.% in der Flüssigkristallmischung enthalten ist/sind.
5. Flüssigkristallmischung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkristallmischung wenigstens eine Verbindung der Formel II und/oder der Formel IIA enthält:



wobei

R^{21} einen Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet;

R^{21A} einen Alkenylrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet;

R^{22} einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, dass Heteroatome (-O-, -S-) nicht direkt miteinander verknüpft sind;

A^2 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen bedeutet;

a 0 oder 1 ist;

Q CF_2 , OCF_2 , CFH , $OCFH$ oder eine Einfachbindung bedeutet;

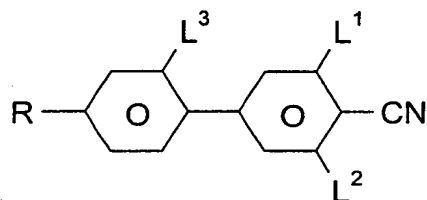
Y F oder Cl bedeutet; und

5 L^{21A} und L^{22A} jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten;

unter der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^{21} und R^{22} für einen Alkenylrest steht.

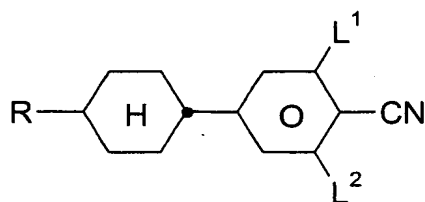
10 6. Flüssigkristallmischung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkristallmischung wenigstens eine Verbindung der Formeln IIIa bis IIIh enthält:

15



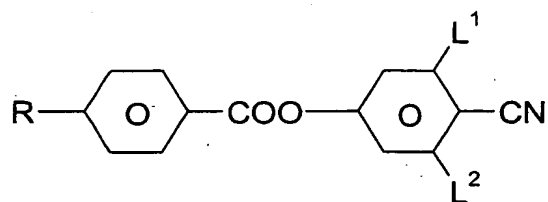
IIIa

20



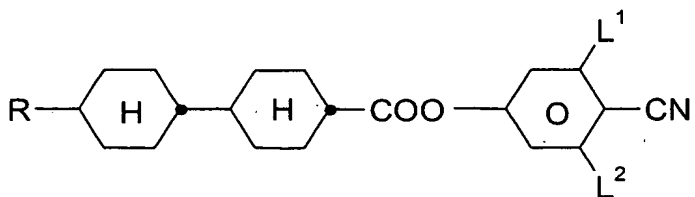
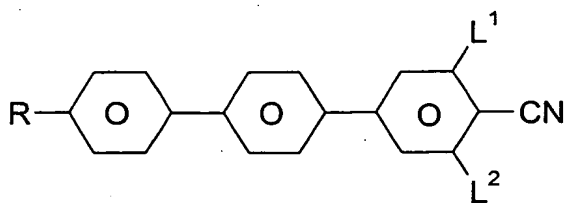
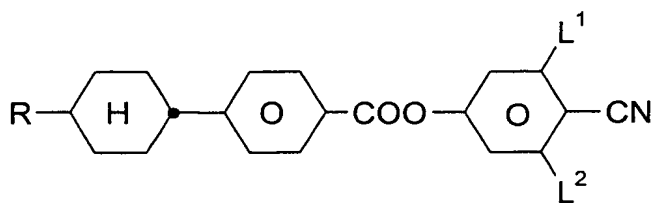
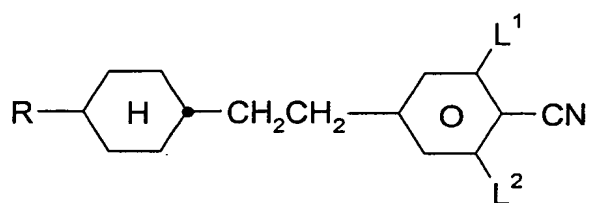
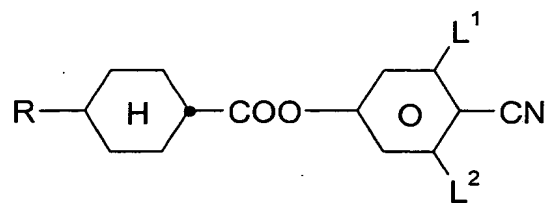
IIIb

25



IIIc

30



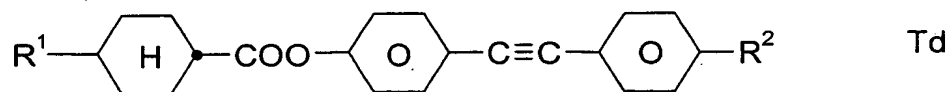
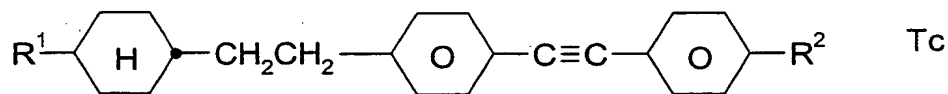
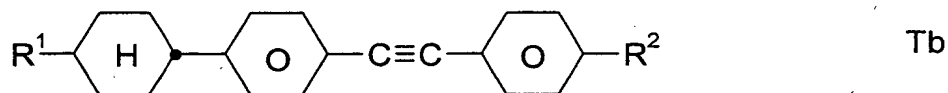
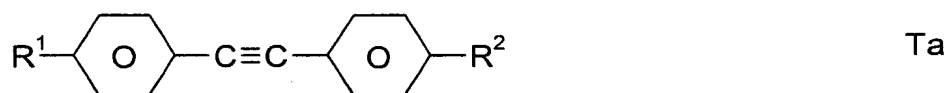
wobei

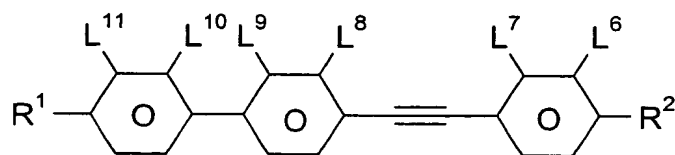
R einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OCO}-$ oder $-\text{COO}-$ so ersetzt sein können, dass Heteroatome ($-\text{O}-$, $-\text{S}-$) nicht direkt miteinander verknüpft sind; und

L^1 , L^2 und L^3 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

7. Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkristallmischung eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIIb und/oder IIIc enthält.

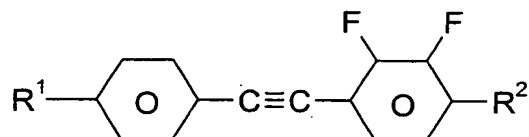
8. Flüssigkristallmischung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkristallmischung eine oder mehrere Tolan-Verbindungen der Formeln Ta bis Ti enthält:





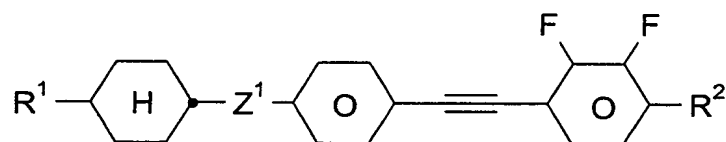
Te

5



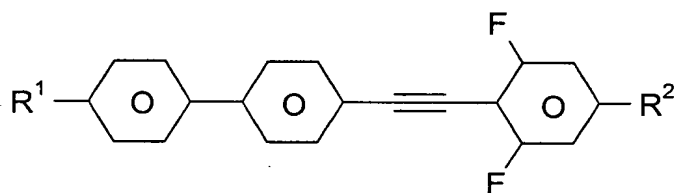
Tf

10



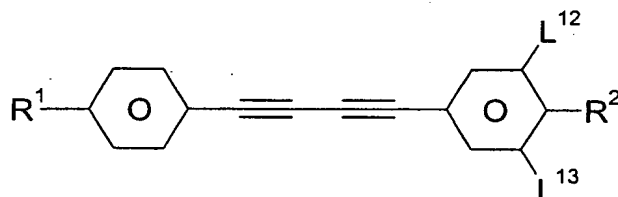
Tg

15



Th

20



Ti

25

wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-C\equiv C-$, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

30

Z¹ -CO-O-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung bedeutet; und
L⁶ bis L¹³ jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

- 5 9. Flüssigkristallanzeige enthaltend eine Flüssigkristallmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 10 10. TN- oder STN-Flüssigkristallanzeige mit
- zwei Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden;
 - einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie;
 - Elektrodenschichten mit Orientierungsschichten auf den Innenseiten der Trägerplatten;
 - einem Anstellwinkel zwischen der Längsachse der Moleküle an der Oberfläche der Trägerplatten und den Trägerplatten von 0 Grad bis 30 Grad;
 - einem Verdrillungswinkel der Flüssigkristallmischung in der Zelle von Orientierungsschicht zu Orientierungsschicht dem Betrag nach zwischen 22,5° und 600°;
 - einer nematischen Flüssigkristallmischung umfassend
- 15
- 20 a) 15 - 80 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente A, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von über +1,5;
- 25 b) 20 - 85 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente B, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie zwischen -1,5 und +1,5;
- 30 c) 0 - 20 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente D, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von unter -1,5; und

- d) gegebenenfalls einer optisch aktiven Komponente C in einer Menge, dass das Verhältnis zwischen Schichtdicke (Abstand der Trägerplatten) und natürlicher Ganghöhe der chiralen nematischen Flüssigkristallmischung etwa 0,2 bis 1,3 beträgt;

5

dadurch gekennzeichnet, dass die nematische Flüssigkristallmischung eine Flüssigkristallmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 ist.

10

11. Cholesterische Flüssigkristallanzeige, SSCT- oder PSCT-Anzeige, enthaltend als optisch aktive Komponente einen oder mehrere chirale Dotierstoffe und als nematische Komponente eine Flüssigkristallmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

15

20

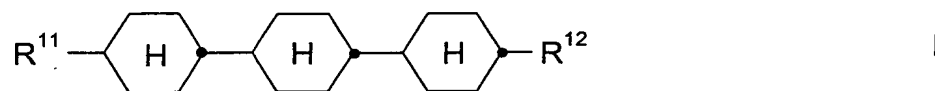
25

30

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft nematische Flüssigkristalmischungen, die wenigstens eine Verbindung der Formel I enthalten

5



10

worin R^{11} und R^{12} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, sowie diese enthaltende Flüssigkristallanzeigen.

15

20

25

30